

## A 位取代对 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 陶瓷烧结特性和介电性能的影响

张启龙\* 孙慧萍 杨 辉 吴 飞

(浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027)

**摘要:** 采用常规固相反应法, 以 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  体系为基体成分, 研究了 A 位取代对 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  陶瓷的烧结特性和介电性能的影响规律。结果表明: Zn, Mg 的 A 位取代, 促使 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  陶瓷烧结温度从 1 350 °C 降至 1 250 °C。Zn, Mg 在一定范围内 A 位取代 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  中的 Ca 可形成钙钛矿结构的固溶体, Zn, Mg 最大固溶度 $(x(\text{Zn}), y(\text{Mg}))$  分别不超过 0.1 和 0.15 mol。当取代量超过固溶度后, 分别形成  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  第二相。随 Zn 和 Mg 取代量的增加, 陶瓷介电常数( $\epsilon_r$ ) 和谐振频率温度系数( $\tau_f$ ) 减小。陶瓷品质因数(Qf) 值随 Zn 取代量先增后减, 而随 Mg 取代量增加, 其 Qf 值一直增大。Zn, Mg 最佳取代分别为  $x(\text{Zn})=0.15$  和  $y(\text{Mg})=0.25$ , 在 1 250 °C 烧结 2 h,  $[(\text{Ca}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  的介电性能:  $\epsilon_r=93.60$ ,  $Qf=12\,454$  GHz,  $\tau_f=+150.3$  ppm·°C<sup>-1</sup>,  $[(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  的介电性能:  $\epsilon_r=72.48$ ,  $Qf=14\,622$  GHz,  $\tau_f=+108$  ppm·°C<sup>-1</sup>。

**关键词:** 无机非金属材料; 钙钛矿结构; A 位掺杂; 介电性能; 稀土

**中图分类号:** O614.33\*5; O614.23\*1; O614.41\*1; TQ174

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2009)01-0070-06

## Effect of A-site Substitution on Sintering and Dielectric Properties of $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ Ceramics

ZHANG Qi-Long\* SUN Hui-Ping YANG Hui WU Fei

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract:**  $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  ceramics were prepared by conventional solid oxide process method. The effect of A-site substitution on sintering and dielectric properties of  $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  ceramics were investigated. The results show that the A-site substitution of Zn or Mg lowers the densification temperature of  $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  ceramics from 1 350 °C to about 1 250 °C. Perovskite solid structure could be formed by appropriate substitution of Zn or Mg for Ca in  $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  ceramics, and the soluble limitation of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ( $x(\text{Zn}), y(\text{Mg})$ ) are 0.10 mol and 0.15 mol, respectively. As the  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$  substitution content exceeds to the soluble limitation, the second phase of  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  or  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  is formed. With the increase of  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$  substitution content, the dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and the temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) decrease. The quality factor (Qf) firstly increases and then decreases with the increase of  $\text{Zn}^{2+}$  substitution, but the Qf value solely increases with the increase of  $\text{Mg}^{2+}$  substitution. The dielectric properties ( $\epsilon_r$ , Qf,  $\tau_f$ ) of  $[(\text{Ca}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics sintered at 1 250 °C are 93.6, 12 454 GHz, +150.3 ppm·°C<sup>-1</sup>, respectively. And those are 72.48, 14 622 GHz, +108 ppm·°C<sup>-1</sup>, respectively, for  $[(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics sintered at 1 250 °C.

**Key words:** inorganic non-metal materials; perovskite structure; A-site substitution; dielectric properties; rare earths

钙钛矿结构的 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2x})\text{TiO}_3$  体系是  $\text{CaTiO}_3$  中的  $\text{Ca}^{2+}$  被三价的稀土离子  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$  和  $\text{Sm}$  等

稀土元素)不等价置换所形成的固溶体, 该固溶体具有高介电常数、高品质因数等特点<sup>[1~3]</sup>, 这在微波器

收稿日期: 2008-07-01。收修改稿日期: 2008-10-06。

浙江省重大科技计划项目(No.2006C11119)资助。

\*通讯联系人。E-mail: mse237@zju.edu.cn

第一作者: 张启龙, 男, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 电子陶瓷材料及其器件。

件小型化应用中具有重要的意义。但该体系存在频率温度系数( $\tau_f$ )大( $\tau_f \geq 200 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ),无法达到应用要求。 $(\text{Li}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 陶瓷具有高的介电常数( $\epsilon_r$ )和较大的负 $\tau_f$ ,与具有相反 $\tau_f$ 的 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2/3})\text{TiO}_3$ 高 $\epsilon_r$ 微波介质陶瓷复合有望获得高 $\epsilon_r$ 和近零 $\tau_f$ 的微波介质陶瓷<sup>[4-9]</sup>。Yoon等<sup>[5]</sup>系统研究了 $(1-y)(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2/3})\text{TiO}_3-y(\text{Li}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 体系中不同Ln离子及 $x, y$ 值对于材料晶体结构、烧结行为、显微结构及微波介电性能的影响。结果表明: $(1-y)(\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2/3})\text{TiO}_3-y(\text{Li}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系固溶体材料能在一定组成范围内呈现单一钙钛矿结构,其 $\epsilon_r$ 明显改善,并可保持高 $\epsilon_r$ 值,但陶瓷品质因数(Qf)值显著减小(下降到2 000 GHz),因此有待进一步改善其微波性能。本工作以 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 研究对象,通过Zn、Mg的A位取代 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 中的Ca,研究了A位取代对 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 陶瓷烧结特性和介电性能的影响规律,期望获得烧结温度低、介电性能优良的高介电微波材料。

## 1 实验部分

以 $\text{CaCO}_3$ (纯度>99.0%,上海泗联化工厂)、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (纯度>99.0%,上海跃龙新材料股份有限公司)、 $\text{TiO}_2$ (纯度>98.0%,国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{ZnO}$ (纯度>99.0%,杭州萧山化学试剂厂)和 $\text{MgO}$ (纯度>99.0%,上海统亚化工科技发展有限公司)为初始原料,按 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ )和 $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ ( $y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ )组分配料,以乙醇作为助磨剂,选用氧化锆为磨球,滚动球磨混料24 h,置于80℃的烘箱中烘干,在1 100℃煅烧4 h,将煅烧产物经行星磨磨细后,添加8%浓度的聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,简称PVA)溶液造粒,在85 MPa的压力下压成直径为18 mm、厚度为8~10 mm的圆块。圆块在1 150~1 300℃烧结2 h。

采用阿基米德排水法测定烧结试样的体积密度。样品表面用金刚砂抛光后,用Agilent 8719ET (0.05~13.5 GHz)网络分析仪,采用Hakki-Coleman法的 $\text{TE}_{011}$ 模在2~3 GHz频率下测定介电常数 $\epsilon_r$ 和品质因子Qf,谐振频率温度系数 $\tau_f$ 采用空腔法在温度25~80℃下测定,由下式公式计算: $\tau_f = (f_{80} - f_{25}) / (f_{25} \times 55) \times 10^6 (\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ ,式中 $f_{80}$ 和 $f_{25}$ 分别为80℃和25℃下的谐振中心频率。采用Rigaku D/Max-RA型X-射线衍射仪(XRD)进行物相分析,Cu  $K\alpha$ 辐射( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),石墨单色器滤波,工作电压36 kV,电

流30 mA,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描角度 $2\theta$ 范围10~80,闪烁计数器记录强度。采用FEI SIRION 200场发射扫描电子显微镜观测样品;样品表面先经过喷金处理,观察样品操作电压15 kV。利用X射线能谱仪EMAX 350对样品进行能谱分析,确定元素的种类与含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结特性

图1、2分别为 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ 和 $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ 陶瓷在不同温度下烧结2 h的体积密度。Zn、Mg的A位取代,具有相类似的烧结特性,体积密度随温度升高先增加随后略有下降。两者均在1 250℃左右体积密度达到最大。Zn、Mg的A位取代的陶瓷烧结温度比纯 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 低100℃。由热力学可知,固溶体的自由能可表示为: $F^S = (U^S -$

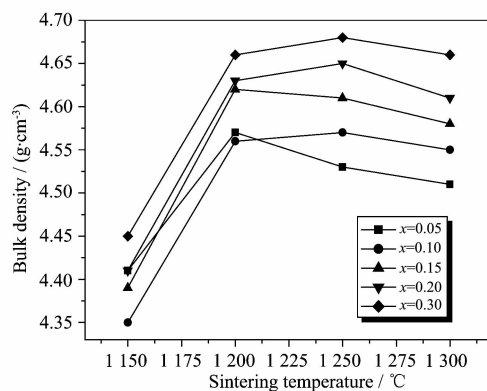


图1  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ 陶瓷不同温度下烧结的体积密度

Fig.1 Bulk density of  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics as a function of sintering temperature

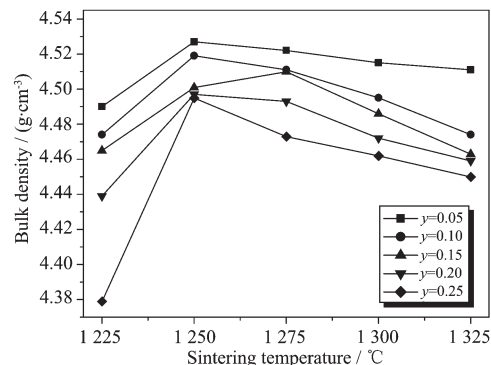


图2  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$ 陶瓷不同温度下烧结的体积密度

Fig.2 Bulk density of  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics as a function of sintering temperature

$T \cdot \Delta S_v) - T \cdot \Delta S_m^{[10]}$ , 固溶后的振动熵  $S_v$  将随固溶度而有所增加, 组态熵  $S_m$  始终为正值, 因此 Zn, Mg 的 A 位取代, 促使体系自由能的降低, 起到活化烧结作用, 从而降低 (Ca, Nd)TiO<sub>3</sub> 陶瓷烧结温度。随 Zn 的 A 位取代量增大, 其体积密度有所增加, 这主要是由于高理论密度的 Ca<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>36</sub> 相 (XRD 图估算出其理论密度为 4.179 g·cm<sup>-3</sup>) 增加所致。而 Mg 的 A 位取代, 随取代量增加, 体积密度轻微下降。随 y(Mg) 的增加, 有 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相生成。MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相的理论密度较小 (XRD 图估算出其理论密度为 3.649 g·cm<sup>-3</sup>), 其存在降低了 (Ca, Nd)TiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结密度。研究表明: [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 和 [(Ca<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 样品的适宜烧结温度为 1 250 °C。因此, 后面的相组成、微结构和介电性能分析均采用 1 250 °C 烧结的样品。

## 2.2 相组成及微结构

图 3, 4 分别为 [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 和 [(Ca<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 图。掺杂 Zn、Mg 的 (Ca<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>)TiO<sub>3</sub> 陶瓷在所研究的组分范围内均形成斜方晶系的 CaTiO<sub>3</sub> 基固溶体主晶相。当  $x \geq 0.1$  和  $y \geq 0.15$  时, 分别出现 Ca<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>Ti<sub>15</sub>O<sub>36</sub> 和 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 第 2 相, 第 2 相随  $x, y$  值增大而增加。Zn、Mg 离子半径分别为 0.074 nm 和 0.066 nm, 而 Ca 的离子半径为 0.099 nm,  $|R_{Zn^{2+}} - R_{Ca^{2+}}|/R_{Ca^{2+}} = 25.2\%$ ,  $|R_{Mg^{2+}} - R_{Ca^{2+}}|/R_{Ca^{2+}} = 33.3\%$ , 均大于 15%, 不能满足完全固溶条件。因此 Zn 和 Mg 在 (Ca<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>)TiO<sub>3</sub> 只能有限固溶, Zn 最大固溶度不超过 0.1 mol, Mg 的最大固溶度不超过 0.15, 超过最大固溶度时, 将以第 2 相形式出现。

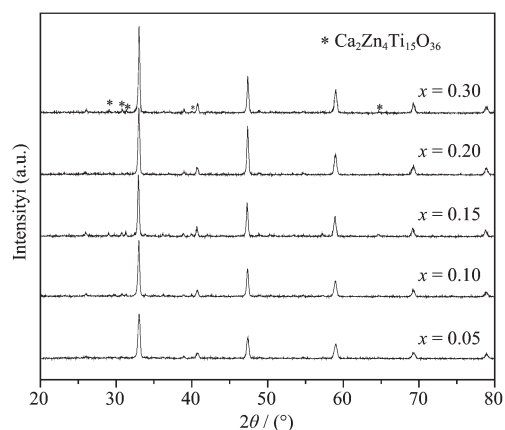


图 3 [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> ceramics

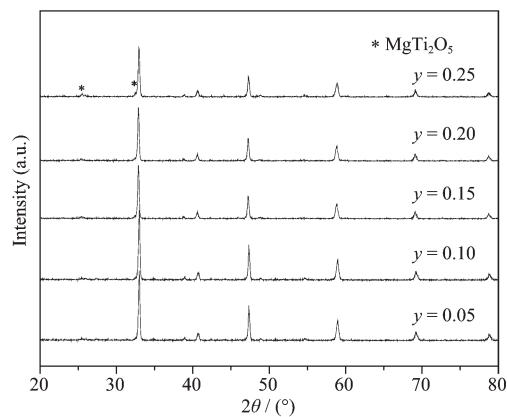
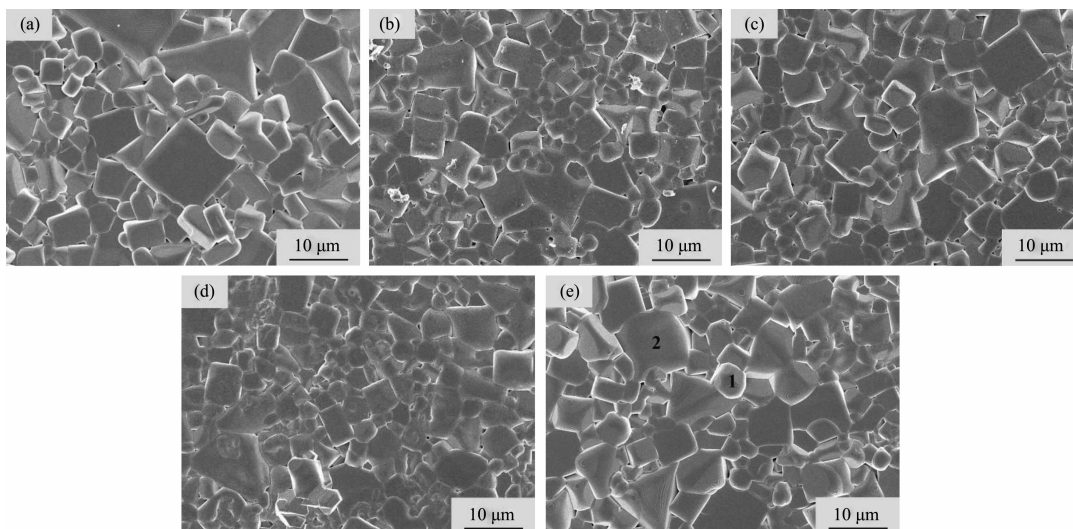


图 4 [(Ca<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 陶瓷的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of [(Ca<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> ceramics

图 5 给出了 [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 陶瓷热腐蚀后的表面 SEM 照片。陶瓷由形状较为规整的方形晶



(a)  $x=0.05$ ; (b)  $x=0.10$ ; (c)  $x=0.15$ ; (d)  $x=0.20$ ; (e)  $x=0.30$

图 5 [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> 陶瓷的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of [(Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>0.61</sub>Nd<sub>0.26</sub>]TiO<sub>3</sub> ceramics

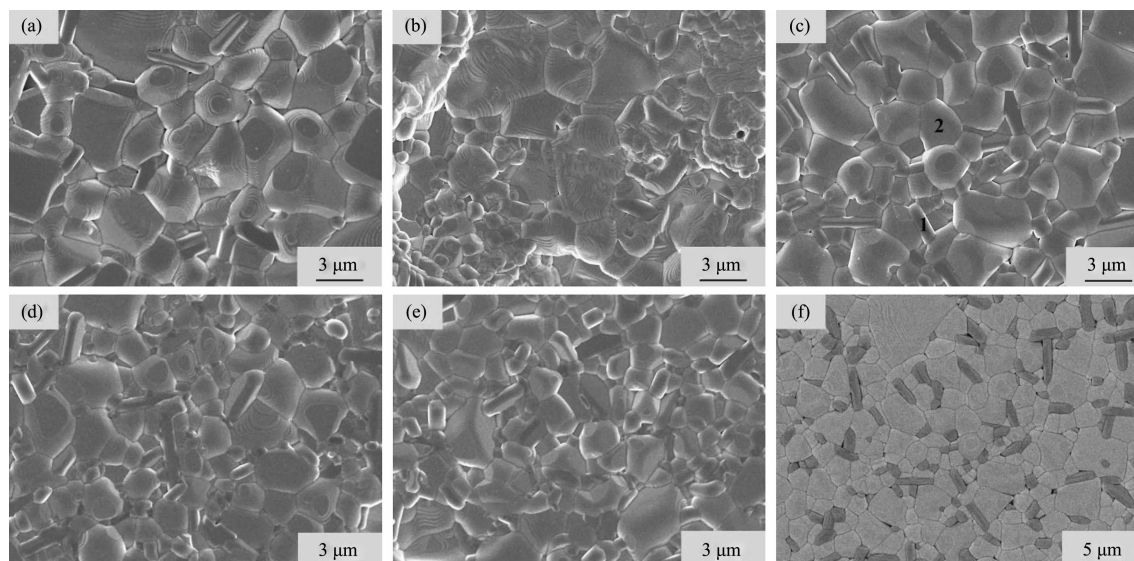
粒组成,并有少量细小气孔存在于晶粒间。 $x(\text{Zn})=0.05$  时,陶瓷晶粒尺寸约为  $3\sim 15\ \mu\text{m}$  不等,大晶粒为较规则的方形,粒径小于  $5\ \mu\text{m}$  的小晶粒多为长方体形。随  $x(\text{Zn})$  增加,大晶粒保持较规则的方形,而小晶粒规整度降低,同时大小晶粒的尺寸差距减小,特别是  $x=0.15$  和  $0.20$  的试样,晶粒大小较为均匀。根据 XRD 分析, $x\geq 0.10$  时陶瓷中存在第二相  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 。对图 5(e)中的区域 1 和 2 做能谱分析,结果见表 1。尺寸较小的晶粒(区域 1)为 Zn 富集的区域。这表明随  $x(\text{Zn})$  取代量增加,生成了晶粒细小且形状不规则的  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  第 2 相, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  第 2 相的存在抑制了钙钛矿晶粒的生长。

图 6 为  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷热腐蚀后的表面 SEM 照片。陶瓷微结构致密,气孔较少,陶瓷晶粒呈两种形貌:不规则多边形的大晶粒和棒状小晶粒。随  $y(\text{Mg})$  取代量的增加,大晶粒尺寸由  $2\sim 6\ \mu\text{m}$  减小到  $1\sim 4\ \mu\text{m}$ ,棒状小晶粒的尺寸变化不明显,但

表 1  $[(\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的能谱分析  
Table 1 EDS analysis of  $[(\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

| Element | Area 1             | Area 2             |
|---------|--------------------|--------------------|
|         | Atomic percent / % | Atomic percent / % |
| O       | 71.62              | 61.35              |
| Ca      | 1.86               | 11.20              |
| Ti      | 19.51              | 20.90              |
| Zn      | 5.59               | 0.34               |
| Nd      | 1.42               | 6.22               |
| Total   | 100.00             | 100.01             |

数量增多,说明棒状小晶粒的形成抑制了不规则大晶粒的生长。图 6(f)为  $y=0.15$  试样表面的背散射扫描电镜照片,图中观察到颜色较深的棒状晶粒均匀分散于颜色较浅的不规则大晶粒之中。因 Mg 的原子序数较小,图像颜色较深的区域为含 Mg 的区域,这一点也可由试样的能谱分析证实。对图 6(c)中的区域 1 和 2 做能谱分析,结果见表 2。棒状晶粒为 Mg 富集的区域。



(a)  $y=0.05$ ; (b)  $y=0.10$ ; (c)  $y=0.15$ ; (d)  $y=0.20$ ; (e)  $y=0.25$ ; (f)  $y=0.15$

图 6  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的 SEM 照片(a,b,c,d,e)及背散射照片(f)

Fig.6 SEM micrographs of  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics(a,b,c,d,e) and back-scattered micrograph (f)

表 2  $[(\text{Ca}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的能谱分析  
Table 2 EDS analysis of  $[(\text{Ca}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

| Element | Area 1             | Area 2             |
|---------|--------------------|--------------------|
|         | Atomic percent / % | Atomic percent / % |
| O       | 73.29              | 74.57              |
| Mg      | 8.59               | —                  |
| Ca      | 2.43               | 8.17               |
| Ti      | 14.78              | 13.79              |
| Nd      | 0.91               | 3.48               |
| Total   | 100.00             | 100.01             |

## 2.3 介电性能

为了分析比较 A 位取代对  $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$  陶瓷的介电性能影响,制备了  $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$  陶瓷试样,试样在  $1350\ ^\circ\text{C}$  烧结  $2\ \text{h}$ ,所测的介电性能为: $\varepsilon_r=106.5$ , $Q_f=10200\ \text{GHz}$ , $\tau_f=+241.6\ \text{ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 。图 7、8 分别显示了  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  和  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的介电常数  $\varepsilon_r$ 。图中可见,随  $x$  和  $y$  的增大,陶瓷的  $\varepsilon_r$  均有所下降。 $\text{Zn}$  取代量( $x$ )从  $0.05$  增加到  $0.30$ , $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的  $\varepsilon_r$  从  $100.58$

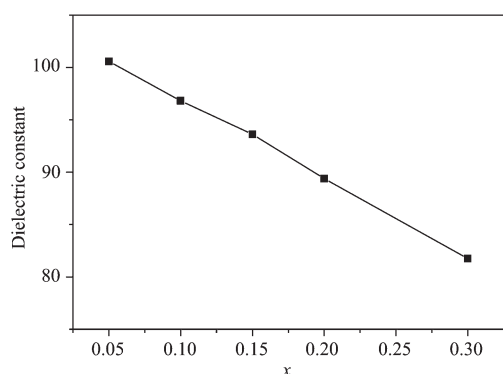


图 7  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的介电常数  
Fig.7 Dielectric constant of  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

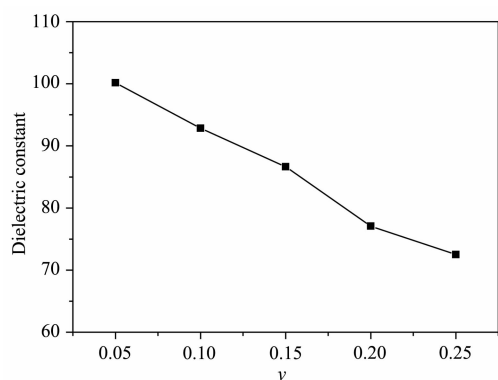


图 8  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的介电常数  
Fig.8 Dielectric constant of  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

减至 81.74。Mg 取代对陶瓷的  $\epsilon_r$  影响大于 Zn 取代。当 Mg 取代量(y)从 0.05 增加到 0.25,  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的  $\epsilon_r$  从 100.15 下降到 72.48。图 1 和图 2 的 XRD 分析可知,随 x 和 y 的增大,  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  第 2 相增加,而  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  ( $\epsilon_r=47$ )<sup>[11]</sup>和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  ( $\epsilon_r=17.4$ )<sup>[12]</sup>均具有较低的  $\epsilon_r$ ,从而导致  $\epsilon_r$  随 Zn 和 Mg 取代量增大而下降。另一方面,  $R_{\text{Zn}^{2+}}$  和  $R_{\text{Mg}^{2+}}$  小于  $R_{\text{Ca}^{2+}}$ , A 位取代促使钙钛矿晶胞体积缩小,位于  $\text{TiO}_6$  八面体中心的 Ti 离子活动空间缩小,从而使离子的极化率减小<sup>[9]</sup>,降低陶瓷的  $\epsilon_r$  下降。

图 9、10 分别显示了  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  和  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的品质因数(Qf)。随 x 的增大,陶瓷 Qf 值增加,到  $x=0.15$  时, Qf 值最大,为 12 454 GHz, x 进一步增大, Qf 值下降。而 Mg 的取代, Qf 值随 y 增大而保持上升的趋势。对于致密度较高的陶瓷体,物相组成及微结构是影响 Qf 值的主要因素。Zn、Mg 取代量低时,晶粒大小不均匀,少量的  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  第二相可抑制大晶粒的生

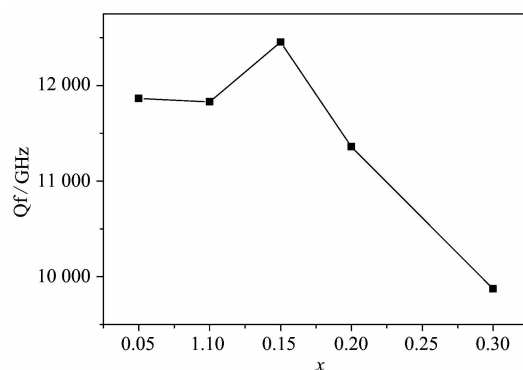


图 9  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的品质因数  
Fig.9 Quality factor(Qf) values of  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$

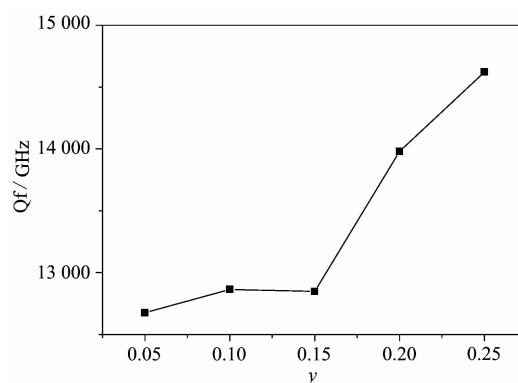
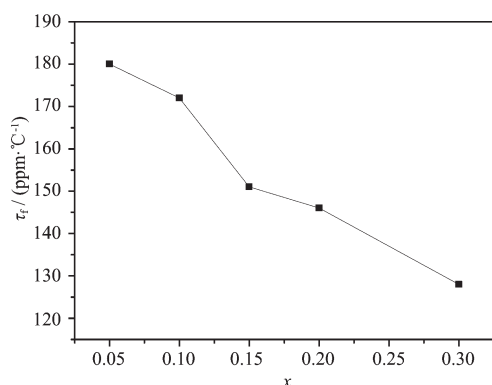
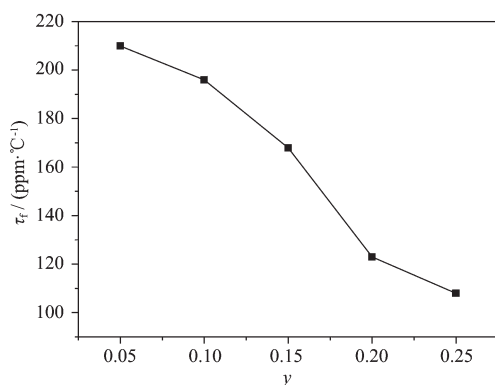


图 10  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的品质因数  
Fig.10 Quality factor(Qf) values of  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

长,起到匀化晶粒的目的,从而改善其 Qf 值。Zn、Mg 取代量过大,将生成较多的  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  的第 2 相,  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  (Qf=42 000 GHz) 和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (Qf=47 000 GHz) 相本身具有较高的 Qf 值<sup>[11,12]</sup>,这可解释 Qf 值随 Mg 取代量增至 0.15 一直保持增加的现象。而当 Zn 取代量进一步增大,析出过多的  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  相,导致材料中 (Ca, Nd)  $\text{TiO}_3$  结构相较于地偏离化学计量比,从而使材料的损耗增大, Qf 值下降。

图 11 和 12 分别显示了  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  和  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的谐振频率温度系数  $\tau_f$ 。随 Zn 和 Mg 取代量的增大,陶瓷的  $\tau_f$  均向负频率温度系数方向移动。未进行取代的 (Ca, Nd)  $\text{TiO}_3$  陶瓷的  $\tau_f$  值为 +236  $\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  陶瓷的  $\tau_f$  值分别为 +120  $\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  和 -66  $\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>[11,12]</sup>,低  $\tau_f$  的  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$ 、 $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  陶瓷量增加是陶瓷  $\tau_f$  下降的主要原因。此外,离子半径较小的 Zn、Mg 置换 Ca 加剧了  $\text{TiO}_6$  八面体的扭曲程度<sup>[9]</sup>,也会导致陶瓷  $\tau_f$  下降。

图 11  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的  $\tau_f$ Fig.11 Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) values of  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics图 12  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  陶瓷的  $\tau_f$ Fig.12 Temperature coefficient of resonant frequency( $\tau_f$ ) values of  $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  ceramics

### 3 结 论

(1) Zn, Mg 在一定范围内 A 位取代 $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$  中的 Ca 可形成钙钛矿结构的固溶体, 当取代量超过固溶极限后, 分别形成  $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}$  和  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  第二相。

(2) Zn, Mg 的 A 位取代, 促使体系自由能下降, 从而起到活化烧结的作用, 烧结温度可降低 100 °C

左右, 适宜的烧结温度为 1250 °C。

(3) 随 Zn 和 Mg 取代量的增加, 陶瓷介电常数和谐振频率温度系数减小。陶瓷 Qf 值随 Zn 取代量先增后减, 随 Mg 取代量增加, 其 Qf 值一直增大。

(4) Zn, Mg 最佳取代分别为  $x(\text{Zn})=0.15$  和  $y(\text{Mg})=0.25$ , 在 1250 °C 烧结 2 h,  $[(\text{Ca}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  的介电性能:  $\epsilon_r=93.60$ ,  $Qf=12\,454\text{ GHz}$ ,  $\tau_f=+150.3\text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $[(\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})_{0.61}\text{Nd}_{0.26}]\text{TiO}_3$  的介电性能:  $\epsilon_r=72.48$ ,  $Qf=14\,622\text{ GHz}$ ,  $\tau_f=+108\text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] Yoshida M, Hara N, Takada T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, **36**(11):6818~6823
- [2] Kim W S, Kim E S, Yoon K H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, **82**(8):2111~2115
- [3] Yoon K H, Kim W S, Kim E S. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **99**(1~3):112~115
- [4] Takahashi H, Baba Y, Ezaki K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, **30**(9B):2339~2342
- [5] Chen H L, Huang C L. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, **41**(9):5650~5653
- [6] Huang C L, Tsai J T, Chen Y B. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**(3~4):547~556
- [7] Yoon K H, Chang Y H, Kim W S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, **35**(9B):5145~5149
- [8] Kim W S, Yoon K H, Kim E S. *Mater. Res. Bull.*, **1999**, **4**(14~15):2309~2317
- [9] ZHENG Xing-Hua(郑兴华). *Thesis for the Doctorate of Zhejiang University*(浙江大学博士论文). **2004**.
- [10] LI Biao-Rong(李标荣). *Electroceramics Processing Technology Principles Vol.1*(电子陶瓷工艺原理). Wuhan: Huazhong Institute of Technology Press, **1986**.
- [11] Kim H T, Byun J D, Kim Y. *Mater. Res. Bull.*, **1998**, **33**(6):963~973
- [12] Liou Y C, Yang S L. *Mater. Sci. Eng. B*, **2007**, **142**(2~3):116~120